

Abstract attached

⑨ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-91582

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)4月27日

C 09 K 17/00

B-6556-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 土壌のアルカリ性改良剤

⑯ 特 願 昭60-232597

⑰ 出 願 昭60(1985)10月18日

⑱ 発 明 者 長 谷 川 圭 治 横浜市港南区港南台4-5-18-201

⑲ 出 願 人 株式会社 ティー・エー・シー・ハセガワ 横浜市港南区港南台4-5-18-201

⑳ 代 理 人 弁理士 荻上 豊規

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

土壌のアルカリ性改良剤

## 2. 特許請求の範囲

- (1) モンモリロナイト系粘土鉱物を60乃至90重量部と、石膏を8乃至38重量部と、酸化マンガンをMnに基づいて0.2乃至2.0重量部とを含有することを特徴とする土壌のアルカリ性改良剤。
- (2) 酸化第2鉄を0.4乃至10.0重量部さらに含有することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項に記載の土壌のアルカリ性改良剤。
- (3) 石膏の30重量部迄の量を硫酸苦土で置き換えたことを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項または第(2)項に記載の土壌のアルカリ性改良剤。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の属する技術分野〕

本発明は、土壌のアルカリ性を改質する土壌改良剤に関する。

## 〔従来技術の説明〕

わが国の農地については、一般に酸性土壌が多いところではあるが、使用頻度の増大にともない、pH値が6.5を越えてpH値が7.0以上、時には高pH値の土壌が出現して来ている。

土壌改良剤としては酸性土壌を改良するものがよく知られていて、例えば消石灰、苦土石灰等があり、これらにより問題の解消が容易にはかられる。

ところが土壌がアルカリ性である場合、そうした土壌を改良するについては硫酸を使用するなどの提案があるものの、普遍的に有効な土壌改良剤たり得ないものである。

即ち、硫酸を使用したアルカリ性土壌改良剤の典型的なものに、過剰量の硫酸を石膏に混入せしめたものが知られているが、持続性に乏しいことその他、アルカリ性土壌を耕地に適するように改良するには充分なものではなく、且つまた仮令一応の土壌改良ができたところで土壌の塩類濃度が高くなつてしまい、かえつて作物収

培上に支障を来たしてしまう等の問題がある。更にまた、物が硫酸であることから取扱上の問題もある。

ところで、土壌が酸性であるという場合、土壌について水素イオンが多く水酸イオンが少ない状態をいう。一方、土壌がアルカリ性であるという場合、前者の場合とは逆で、土壌について水素イオンが少なく水酸イオンが多い状態をいう。

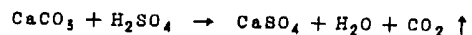
そして、酸性土壌は、活酸性の場合と潜酸性の場合とに分けられ、前者の場合は土壌溶液の水素イオン濃度をもつて示され、後者の場合は土壌粒子の陰荷電に結合する水素イオン濃度をもつて示される。したがって、本質的な土壌の酸性度合は、土壌粒子に結合する水素イオン濃度に依存し、土壌溶液の水素イオン濃度は、土壌粒子の水素イオン濃度が影響する。

酸性土壌に消石灰を施してその改質をはかる場合についてみるに、土壌の粘土粒子に結合している水素イオンと消石灰の石灰イオンが置換

して水素イオンが遊離し、該水素イオンが消石灰の水酸イオンで中和され、それにより土壌が改質される。

一方、アルカリ性土壌若しくは高pH土壌に適宜の酸を施してそれらの改質をはかろうとする場合についてみるに、土壌溶液中の水酸イオンを酸の水素イオンで中和することは可能であるものの、土壌粒子に結合している各種塩基を硫酸の水素イオンで置換するのは困難である。したがって、アルカリ性土壌、高pH土壌は、硫酸等の酸を単に施しただけではそれらからアルカリ性の問題は排除されない。その理由は以下のところにある。

即ち、土壌中には、炭酸石灰、炭酸苦土等、中性・難溶性の塩類が含まれているところ、アルカリ性、高pH土壌にはこうした炭酸塩の含量が高い。このような土壌に例えば硫酸を処した場合、次の化学式で示される化学反応が生起して硫酸の効力には限度がある。



#### 〔発明の目的〕

本発明は、アルカリ性土壌を植物栽培に適する土壌に改良することを主たる目的とするものである。

本発明の他の目的は、未飽和膠質を与え、それによりアルカリ性土壌を植物栽培に適する土壌に改質する土壌改良剤及びその製法を提供することにある。

#### 〔発明の構成、効果〕

本発明により提供されるアルカリ性土壌の改良剤は、モンモリロナイト系粘土鉱物を60～90重量部、石膏又は石膏と硫酸苦土との混合物を8～38重量部、酸化マンガンをも含み、更に好しくは酸化第二鉄を0.2～2.0重量部、更に好しくは酸化第二鉄を0.4～1.0重量部含有してなることを特徴とするものである。

かくなる本発明は、以下に述べるように、本発明者が鋭意研究を重ねた結果完成するに至つたものである。

土壌粒子の陰荷電が水素イオンと結合してい

るものを未飽和膠質といい、それが各種塩基と結合しているものを飽和膠質といつて、酸性土壌は未飽和膠質が多いものであり、アルカリ性土壌は飽和膠質の多いものであるところ、本発明者は、このアルカリ性土壌が飽和膠質の多いものである点に着眼して上述したような問題を有さずして、アルカリ性土壌、高pH土壌が普遍的に改質されて再利用できる状態にする土壌改良剤を提供すべく研究を重ねた。

本発明者は、先づアルカリ性土壌若しくは高pH土壌に、未飽和物質を添加することを試みた。

ところで、前記未飽和膠質は一般には粘土鉱物で代表され、該粘土鉱物には、カオリナイト系、ハロイサイト系、そしてモンモリロナイト系のものがある。

本発明者は、先づこれらをアルカリ性土壌若しくは高pH土壌に添加することを試みた。その結果以下のことが判明した。

即ち、カオリナイト系のものとハロイサイト系のものはいずれも酸性ではあるものの、陰荷電

量が少いことから、これらを施用して土壌改質をはかるとなると可成り多量に施用する必要があり、その場合アルカリ性の問題が排除できたととしても、植物栽培用土壌としては適さないものになつてしまう。

一方、モンモリロナイト系のものについては、陰荷電の量は多いものの、そのpH値は7.2乃至10.5というものであつてアルカリ性であることから、そのまゝではアルカリ性土壌若しくは高pH土壌の改質には到底適さない。

そして本発明者は、モンモリロナイト系粘土鉱物が上述のようにそのまゝではアルカリ性土壌の改質には適さないものではあるものの、該系の粘土鉱物はベントナイトで代表されるように入手の容易なものであり、処理加工の容易なものであることから、これを使用してアルカリ性土壌若しくは高pH土壌を改良できる可能性を模索した。

本発明者は先づベントナイトについて各種の角度から検討を行い、その結果以下のところが

リウム及びカリウムの含量は少くない。

ところで、この種粘土鉱中のナトリウムを取り除く方法は知られていて、該方法は下記の化学反応式によるものである。

$\text{粘土} \cdot 2\text{Na} + \text{CaSO}_4 (\text{石膏}) \rightarrow \text{粘土} \cdot \text{Ca} + \text{Na}_2\text{SO}_4$   
しかし、この方法により耕地からナトリウムを除くについては、耕地10アール当り数トンの石膏の施用を必要とし、目的を達成するためには数年～10数年を要する。

本発明者はこの方法により、ナトリウムベントナイトに石膏を添加し、水を加えて放置してみたが、短期間には未飽和膠質が得られないことが判つた。

こうしたことから、本発明者は各種の試行錯誤を繰返して鋭意研究を行つた結果、モンモリロナイト系粘土鉱物に、石膏又は石膏と硫酸苦土との混合物、そして酸化マンガンを添加して混和したところ、肥配合物は水が介在すると未飽和膠質をもたらず知見を得た。

該知見に基いて更なる研究を重ねたところ、

判明した。

—塩基が多量に含有していて、これがアルカリ性をもたらしている。

—ベントナイトには置換性塩基の種類により、ナトリウムベントナイトとカルシウムベントナイトがあつて、前者はpH9.9乃至10.5の範囲にあり、後者はpH7.2乃至8.7の範囲にある。

—粘土鉱物の中に影響を与えているのは、ナトリウムとカリウムであり、これらは陰荷電に強く吸着されている。そしてカルシウムとマグネシウムは陰荷電に非常に弱い状態で吸着されているか乃至消石灰、炭酸石灰の形態で混在している。

—酸処理を施すと、カルシウムとマグネシウムは比較的容易に除けるが、ナトリウムとカリウムは除去が困難である。

—酸性白土に類する自然酸性水で洗つてもナトリウム及びカリウムは残存する。

—カルシウムベントナイトであつても、ナト

モンモリロナイト系粘土鉱物60～90重量部に対して、石膏又は石膏と硫酸苦土との混合物を8～38重量部及び酸化マンガンをMnに基いて0.2～2.0重量部添加して混和したものが所望の未飽和膠質をもたらし、そして前記混和物に酸化第二鉄を0.4～1.0重量部存在せしめると更に好ましい未飽和膠質をもたすことが判明した。

そしてかくなる混和物を、アルカリ性土壌に施用したところ、就中のナトリウムは硫酸ナトリウムとなり、水が存在すれば流亡するところとなつて、土壌のアルカリ性は短期に中性に変わり、そしてその処理土壌で作物を栽培したところ、作物が好ましい状態に成育することが判明した。

前記モンモリロナイト系粘土鉱物としては、いずれのものも使用できるが、具体的には、ベントナイトと通称されるもの、中でもカルシウム型ベントナイトが好ましいものである。またナトリウム型ベントナイトであつても使用可能

である。

こうしたモンモリロナイト系粘土鉱物は、粒状形態のものが通常使用されるが、そのサイズは直径0.5 cm程度のものであつてもよいが、微粒状のものであればなお好ましい。また該鉱物は、本発明の土壤改良剤が水分の多い土壌用のものである場合特段配慮する必要は必ずしもないが、それが水分の少ない土壌用のものである場合には水分含量に配慮する必要があり、その場合、通常には20%程度でよいが、好しくは20~30%である。その理由は、前述したように未飽和膠質が水の存在において生成し、それにより土壌にアルカリ性をもたらしている物質のナトリウムが硫酸ナトリウムに変換されるところ、その系に介在する水分が10%程度では未飽和膠質の生成が不充分であり、また逆に30%を越す程に多いと、他の構成成分の分布が不均一になつてしまい土壤改良剤の効果が不充分になつてしまうことによる。

また石膏については、天然石膏、煨焼石膏、

ミキサー、肥料配合機、圧搾空気混合機等の混合装置に導入してよく混合して全体を均質化することにより製造される。別法として、粒状のモンモリロナイト系粘土鉱物の所定量と粒状乃至粉状の石膏の所定量を予め混合しておき、これを前述の装置に導入し、そこに粒状の他の構成物質の所定量を加えて混合し全体を均質化することにより製造することもできる。

このようにして得られる組成物は、そのまま本発明のアルカリ性土壤改良剤たり得るが、前記混合、均質化工程で油脂類、半合成又は合成糊化剤、界面活性剤を添加して、塊状のものにしたものであることもできる。

以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの例により制限されるものではない。

#### 実施例 1

##### (1) アルカリ性土壤改良剤の製造

微粒状のカルシウム型ベントナイト90重量部と、微粒状の煨焼石膏9重量部、工業用粒状

排煙脱硫石膏等公知のものがいずれも採用することができ、これらの他焼石膏、半水石膏、二水石膏、又はこれ等の混合物であつてもよい。

石膏と共に使用する硫酸苦土については、公知の硫酸苦土を石膏と混合したもの、石膏に水酸化苦土を添加して硫酸で中和したもの、排煙脱硫石膏を作る方法にあつて消石灰に換えて苦土石灰等を使用して得たもの等が好適に使用される。そしてその場合、石膏と硫酸苦土との割合は10:1乃至1:1の範囲で適宜選択できるが、7:3が好ましい。

酸化マンガンは、工業用に市販されているものが通常には使用されるが、天然のマンガン鉱石を粉砕して粗粒化したものであつてもよい。また、マンガン含量の多い製鉄鉱滓等に硝酸を加えて加熱処理して得たものも使用可能である。酸化第二鉄は、工業用に市販されているものが通常には使用される。

本発明のアルカリ性土壤改良剤は、上述の各構成物質の好しくは微粒状態のものを所定量、

二酸化マンガン0.2重量部及び工業用粒状酸化第二鉄0.8部を肥料配合機に導入し、均一に混合し、土壤改良剤組成物を調製した。

(2) 前記(1)のアルカリ性土壤改良剤10重量部を、第2表に示す特性のアルカリ性土壌90重量部に添加混合し、紫焼の4.5号鉢に詰め、土壌水分を圃場容水量の60%に水分を調整した後、ガラスハウス内に置いた。

そして、毎日、不足水分量をおぎなうと共に、10mmの降雨量に相当する、100mmの水を灌水しながら、28日間放置したのち、採土し、風乾・砕土した後、1mm網篩で篩別した後、定法に従つて、pH、塩基置換容量(C.E.C)、電気伝導度(E.C)、置換性苦土(MgO)、石灰(CaO)、カリ(K<sub>2</sub>O)、ナトリウム(Na<sub>2</sub>O)を測定し、計算により塩基飽和度を求めた。

同時に対象として、土壌そのままを無処理区とし、石膏のみを10%添加した石膏硫酸を過剰に含浸させた市販のアルカリ性土壤改良材を10%添加した硫酸含浸石膏区、それに、モン

モリロナイト系粘土鉱物のみを10%添加した区を併設し、試験区同様に管理した後、同様に分析・調査した。

第1表 供試モンモリロナイトの特性

分類	産地	pH	C.E.C meq	MgO %	CaO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %
ナトリウム型 (モンモリロナイト系)	アメリカ・ワイオミング	9.3	58	0.88	1.63	2.19	0.61
カルシウム型 (モンモリロナイト系)	日本・島根県	7.2	136	350	270	0.26	1.7

第2表 供試土壌の特性

pH(H <sub>2</sub> O)	pH(KCl)	E.C ミリモ-	C.E.C meq	置換性塩基				土性
				MgO mg/100g	CaO mg/100g	K <sub>2</sub> O mg/100g	Na <sub>2</sub> O mg/100g	
7.2	6.8	0.9	12.2	52	230	60	0.57	砂壌土

第3表 アルカリ改良材と粘土鉱物の種類の比較

処理区名	pH(KCl)	C.E.C ミリモ-	E.C ミリモ-	MgO mg/100g	CaO mg/100g	K <sub>2</sub> O mg/100g	Na <sub>2</sub> O mg/100g	塩基飽和度 %
無処理	6.8	12.2	0.9	52	232	60	0.57	100
石膏	7.0	12.2	1.2	52	262	60	0.52	109
硫酸合皮石膏	6.8	12.2	1.6	52	284	60	0.50	114
ナトリウムペントナイト	6.8	17.5	0.6	64	254	52	0.77	80
カルシウムペントナイト	6.8	25.0	0.5	89	254	50	0.60	80
ナトリウム型 アルカリ性 改良材	5.8	17.0	0.5	64	322	50	0.25	92
カルシウム型	5.4	25.0	0.3	89	301	48	0.20	65

以上の結果より、本アルカリ性改良材の効果は顕著に認められる。モンモリロナイト系粘土鉱物の種類間の効果の差は、塩基置換容量の差にもとづくものと判断される。

#### 実施例 2

実施例 1.において使用した、カルシウム型ペントナイトに対する石膏等配合物の添加時期を、粘土鉱物製造工程に合わせて、原鉱石採掘粗砕時、鉱石粉砕直前、粉砕・製造直後の三回の時期に、実施例 1.に従って、添加処理し、その効果を、実施例 1.の方法によつて調べた結果を、第4表に示す。

第4表 粘土鉱物に石膏混合物の処理時期と効果

処理時期	pH(KCL)	C.E.C	E.C	置換性 (mg/100g)				塩基飽和度 %
				MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
採掘粗砕	5.0	25.0	0.3	6.4	24.2	4.8	0.22	51
粉碎直前	5.4	25.0	0.4	8.9	29.8	5.2	0.22	65
粉碎後	5.4	25.0	0.4	8.9	29.8	5.0	0.22	65

第5表 飛散防止剤添加、粒状品の効果

	pH(KCL)	C.E.C	E.C	置換性 (mg/100g)				塩基飽和度 %
				MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
粉状品	5.4	25.0	0.4	8.9	29.8	5.0	0.22	65
飛散防止剤	5.4	25.0	0.4	8.9	29.8	5.0	0.22	65
粒状品	5.6	25.0	0.5	8.9	29.8	5.0	0.25	65

以上の結果より、採掘粗砕時に石膏等配合物の添加・処理の効果がやゝ高いが、これは粘土鉱物と石膏等配合物の反応時間が長く、よく反応していることに原因すると判断される。しかし、実用的には、原鉱石採掘粗砕時より、粘土鉱物製品完成時に渡つて、石膏等配合物を添加・処理することが有効と判断できる。

## 実施例 3

実施例 1 において使用した、カルシウム型ベントナイトに石膏等配合物を添加・処理した、アルカリ性土壌改良剤に、使用時の飛散防止を目的にポリビニールアルコールの0.1%溶液を、10%相当量を噴霧して添加したものと、これに、有機質成分として腐植土を5%添加して造粒したものを、実施例 1 により実験し、調査した結果を、第5表に示す。

以上の結果より判断して、粉状品に飛散防止剤を添加しても、また、造粒しても効果に大差を認めない。

## 実施例 4

石膏等配合物の、その石膏部分を、石膏 90 部と硫酸苦土 10 部とし、また、苦土石灰 (CaO 40%、MgO 10% 含有) に、CaO、MgO、に当量の、硫酸を加え、石膏、硫酸苦土混合物を作りこれを石膏に置き換えて用いる。この石膏等配合物をカルシウム型モンモリロナイト系粘土鉱物に、実施例 1 の方法で添加し、その効果を実験し、調査した結果を、第6表に示す。

第 6 表 石膏の一部を硫酸マグネシウムに置き換えたときの効果

	pH(KCℓ)	C.E.C	E.C	置 換 性 (mg/100g)				塩基飽和度
				MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
石膏混合物	5.4	25.0	0.4	89	298	50	0.22	65
石膏・硫酸苦土混合物	5.4	25.0	0.5	102	277	50	0.22	64
石膏苦土石灰硫酸処理混合物	5.4	25.0	0.5	102	277	50	0.22	64

以上の結果より、石膏の一部を、硫酸苦土に置き換えても効果に差のないことが認められる。

特許出願人 株式会社 テイ・エー・シー・ハセガワ

代理人 弁理士 荻 上 豊 規



L7: Entry 15 of 23

File: DWPI

Apr 27, 1987

DERWENT-ACC-NO: 1987-154150

DERWENT-WEEK: 198722

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: PH adjusting compsn. for improvement of alkaline soil - contg. montmorillonite clay, gypsum and manganese oxide

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

T A C HASEGAWA KK

CODE

TACHN

PRIORITY-DATA: 1985JP-0232597 (October 18, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 62091582 A	April 27, 1987		007	
<input type="checkbox"/> JP 90060709 B	December 18, 1990		000	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 62091582A	October 18, 1985	1985JP-0232597	
JP 90060709B	October 18, 1985	1985JP-0232597	

INT-CL (IPC): C09K 17/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62091582A

BASIC-ABSTRACT:

The compsn. contains, pts. wt., montmorillonite clay 60-90, gypsum 8-38 and manganese oxide 0.2-20 (as Mn).

USE/ADVANTAGE - Alkaline soil is improved to the soil with appropriate pH for plant growth. Unlike conventional countermeasure, e.g. simple neutralisation by adding acidic material e.g. gypsum/sulphuric acid, this compsn. offers semipermanent effect on keeping appropriate nature to the soil. Sodium remaining in the soil, which is main cause to make soil alkaline, is modified to sodium sulphate due to chemical action of compsn. and flows out easily by water.

Pref. ferric oxide 0.4-10.0 pts. wt. is further added to the compsn.. Gypsum is replaced by magnesium sulphate up to 30 wt.%.

In an example, by pts. wt., potassium type bentonite fine powder (pH: 7.2, C.E.C.: 136ml, MgO 3.50%, CaO 2.70%, Na<sub>2</sub>O: 0.26%, K<sub>2</sub>O: 1.7%) 90, gypsum phosphate fine powder 9, industrial grad granular manganese dioxide 0.2 and industrial grade granular ferric oxide 0.8 were mixed together using fertiliser blender.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PH ADJUST COMPOSITION IMPROVE ALKALINE SOIL CONTAIN MONTMORILLONITE CLAY GYPSUM MANGANESE OXIDE